

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5922929号
(P5922929)

(45) 発行日 平成28年5月24日(2016.5.24)

(24) 登録日 平成28年4月22日(2016.4.22)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 18/40 (2006.01)	C 2 3 C 18/40
C 2 3 C 18/14 (2006.01)	C 2 3 C 18/14
C 2 3 C 18/32 (2006.01)	C 2 3 C 18/32
C 2 3 C 18/34 (2006.01)	C 2 3 C 18/34
C 2 3 C 18/44 (2006.01)	C 2 3 C 18/44

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2011-532100 (P2011-532100)	(73) 特許権者	511009710
(86) (22) 出願日	平成21年3月25日 (2009.3.25)		エヌシーシー ナノ, エルエルシー
(65) 公表番号	特表2012-505966 (P2012-505966A)		アメリカ合衆国 テキサス 75251,
(43) 公表日	平成24年3月8日 (2012.3.8)		ダラス, メリット ドライブ 122
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/038289		21, スリー フォレスト プラザ,
(87) 国際公開番号	W02010/044904		スイート 930
(87) 国際公開日	平成22年4月22日 (2010.4.22)	(74) 代理人	100078282
審査請求日	平成24年2月15日 (2012.2.15)		弁理士 山本 秀策
審判番号	不服2014-22312 (P2014-22312/J1)	(74) 代理人	100113413
審判請求日	平成26年11月4日 (2014.11.4)		弁理士 森下 夏樹
(31) 優先権主張番号	61/196,531	(72) 発明者	ポープ, デーブ エス.
(32) 優先日	平成20年10月17日 (2008.10.17)		アメリカ合衆国 マサチューセッツ 01
(33) 優先権主張国	米国 (US)		810, アンドーバー, フローレンス
			ストリート 27

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温基板上の薄膜を還元する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に導電性薄膜を作製する方法であって、
銅粉、アスコルビン酸およびグリセロールを液体中に分散させる工程と、
該分散液を薄膜として基板上に堆積させる工程と、
周囲雰囲気中において、該薄膜を該基板とともにパルス電磁放射線に曝露し、該銅粉と該アスコルビン酸およびグリセロールとを化学的に反応させて該薄膜を導電性にする工程と、

を包含し、ここで、

該パルス電磁放射線は、20ms未満のパルス長を有し、かつ該パルス電磁放射線は、
500W/cm²よりも強い、方法。

【請求項 2】

前記基板は紙である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基板はポリマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記パルス電磁放射線は、レーザー、閃光ランプ、指向性プラズマアークランプ、マイクロ波、高周波誘導加熱器、電子ビーム、およびアークランプのいずれか 1 つにより発生される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記液体は水である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記曝露する工程は、前記パルス電磁放射線源を通過するように該基板を搬送する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記堆積は印刷により行われる、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2007年5月24日に出願された米国特許出願第11/720,171号 (発明の名称「Electrical, Plating and Catalytic Use of Metal Nanomaterial Composition」) の一部継続出願であり、この出願は本明細書において参照として援用される。 10

【0002】

(関連出願)

本発明は、2008年10月17日に出願された米国特許出願第61/196,531号 (発明の名称「Method and Apparatus for Reacting Thin Films on Low Temperature Substrates at High Speeds」) に関し、この出願は本明細書において参照として援用される。 20

【0003】

(発明の背景)

1. 技術分野

本発明は、一般に、硬化法に関し、特に、低温基板上の薄膜を還元する方法に関する。

【背景技術】

【0004】

2. 関連技術の説明

電子回路を作製するための1つのアプローチは、金属インクを用いて導電体を基板上に印刷した後、その基板を加熱して金属インクの粒子を焼結させ、導電線 (trace) を形成することである。一般に、電気伝導 (electrically conduction) に適した印刷される金属の多くは、焼結させて導電性になるために、多くの場合、それらの融点から200以内までの非常に高い温度まで加熱することを必要とする。 30

【0005】

印刷電子機器の導電線を作製するために最も求められる元素のうちの2つは、銀および銅である。銀は、銅に対して2つの利点を有するが、それらは、銀が大気中では最小限の酸化で加熱ができること、および導電性が比較的低い酸化銀が、相対的に低温で分解することである。これら2つの特性は、銀が最も導電性が優れた金属であるという事実と合わせて、導電線を作製する際にその高いコストよりも重要視される場合が多い。よって、たとえ銅の導電性が銀の約90%であり、通常、質量ベースで50~100倍安価であっても、それでもなお銀インクが印刷電子機器市場を支配する理由は、銅インクを作製するとともに、酸化を回避するための処理を行なうための付加的な費用が、一般に、材料費の差額よりも高いためである。 40

【0006】

金属酸化物には、正の還元電位を有する場合に、高温で水素または炭化水素により還元可能なものがあることは、当該分野では周知である。例えば、銅は、まず、酸化銅を加熱しながら炭と混合することにより抽出することができる。酸化された銅粒子、または純酸化銅をリデューサー (reducer) の存在下で加熱した場合には、酸化された銅粒子を焼結させて導体を形成することができる。

【0007】

銅粒子を印刷して薄膜導体を作製する場合、不活性または還元性雰囲気中で粒子をその 50

焼結温度まで加熱すれば、非常に導電性に優れた線を形成することができる。銅の融点はおよそ1085 であるため、焼結に必要な温度を考慮すると、ガラスまたはセラミック等の高温基板のみが使用可能である。そのような高温要件により、紙またはプラスチック等の安価な基板の使用が妨げられる。

【0008】

代替的には、銅粒子膜を低温基板上に堆積させる場合、基板の分解温度近くまで加熱した後、還元性雰囲気下に置くことができるが、低温のために、硬化に必要な時間が膜の厚さおよび温度に応じて数秒から数分まで、あるいは数時間まで激的に増加する。低温では、焼結は非常に制限されるため、膜抵抗率が高くなる。さらに、不活性または還元性雰囲気が必要性のために、処理費用も激的に増加する。よって、周囲雰囲気中において低温基板上の金属酸化物を迅速に還元する、改良された方法を提供することが望ましい。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の好適な実施形態に従って、まず、還元性金属化合物 (reducible metal compound) および還元剤を水等の液体中に分散させる。次いで、この分散液を薄膜として基板上に堆積させる。続いて、この薄膜を基板とともにパルス電磁放射線 (pulsed electromagnetic emission) に曝露し、還元性金属化合物と還元剤とを化学的に反応させて薄膜を導電性にする。

【0010】

本発明の全ての特徴および利点は、下記の詳細な説明において明らかになる。

20

【0011】

この発明自体は、その好適な使用形態、さらなる目的および利点とともに、添付の図面を参照して下記の例示的实施形態の詳細な説明を読むことにより容易に理解できる。

本発明の好ましい実施形態においては、以下が提供される。

(項1)

基板上に導電性薄膜を作製する方法であって、
還元性金属化合物および還元剤を液体中に分散させる工程と、
該分散液を薄膜として基板上に堆積させる工程と、
周囲雰囲気中において、該薄膜を該基板とともにパルス電磁放射線に曝露し、該還元性
金属化合物と該還元剤とを化学的に反応させて該薄膜を導電性にする工程と、
を包含する、方法。

30

(項2)

上記基板は紙である、項1に記載の方法。

(項3)

上記紙はインク受容層でコーティングされる、項2に記載の方法。

(項4)

上記基板はポリマーである、項1に記載の方法。

(項5)

上記ポリマーはインク受容層でコーティングされる、項4に記載の方法。

40

(項6)

上記パルス電磁放射線は、レーザー、閃光ランプ、指向性プラズマアークランプ、マイクロ波、高周波誘導加熱器、電子ビーム、およびアークランプのいずれか1つにより発生される、項1に記載の方法。

(項7)

上記液体は水である、項1に記載の方法。

(項8)

上記曝露する工程は、上記基板が硬化する間に、上記パルス電磁放射線源を通過するように該基板を搬送する工程をさらに含む、項1に記載の方法。

(項9)

50

上記還元性金属化合物は金属酸化物である、項 1 に記載の方法。

(項 1 0)

上記還元性金属化合物は、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化レニウム、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化コバルト、酸化ロジウム、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化白金、酸化銅、酸化銀、酸化金、酸化亜鉛、酸化カドミウム、酸化インジウム、酸化ゲルマニウム、酸化スズ、酸化鉛、酸化アンチモン、および酸化ビスマスからなる群から選択される化合物である、項 1 に記載の方法。

(項 1 1)

上記還元性金属化合物は金属塩である、項 1 に記載の方法。

(項 1 2)

上記還元剤は、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類、およびカーボンブラックからなる群から選択される化合物である、項 1 に記載の方法。

(項 1 3)

上記還元剤は、アルミニウム、マグネシウム、およびリチウムの群から選択される、項 1 に記載の方法。

(項 1 4)

上記還元剤は、グリセロール、アスコルビン酸、1, 2 - ヘキサンジオール、およびグルタル酸をさらに含む、項 1 に記載の方法。

(項 1 5)

上記分散させる工程は、ポリビニルピロリドンまたはポリスチレン - アクリレート共重合体を含む任意の数の分散剤を用いて上記還元性金属化合物および上記還元剤を分散させる工程をさらに含む、項 1 に記載の方法。

(項 1 6)

上記堆積は印刷により行われる、項 1 に記載の方法。

(項 1 7)

上記パルス電磁放射線は 2 0 m s 未満のパルス長を有する、項 1 に記載の方法。

(項 1 8)

上記パルス電磁放射線は 5 0 0 W / c m ² よりも強い、項 1 に記載の方法。

(項 1 9)

基板上に導電性薄膜を作製する方法であって、
金属および還元剤を液体中に分散させる工程と、
該分散液を薄膜として基板上に堆積させる工程と、
周囲雰囲気中において、該薄膜を該基板とともにパルス電磁放射線に曝露し、該還元性金属化合物と、形成し得る金属酸化物および該還元剤とを化学的に反応させて該薄膜を導電性にする工程と、
を包含する、方法。

(項 2 0)

低温基板上の薄膜を還元する方法であって、
還元性金属化合物を第 1 の液体中に分散させる工程と、
還元剤を第 2 の液体中に分散させる工程と、
該第 1 の分散液および該第 2 の分散液を薄膜として基板上に堆積させる工程と、
周囲雰囲気中において、該薄膜を該基板とともにパルス電磁放射線に曝露し、該基板上で該還元性金属化合物と該還元剤とのレドックス反応を開始する工程と、
を包含する、方法。

【図面の簡単な説明】

【0 0 1 2】

【図 1】図 1 は、本発明の好適な実施形態に係る、低温基板上の薄膜を硬化する方法のフロー図である。

【図 2】図 2 は、本発明の好適な実施形態に係る硬化装置の図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

本発明に関して、硬化は、低温基板上的薄膜内に含有される金属化合物の還元を含む、熱処理として定義される。薄膜は、100ミクロン未満の厚さの被膜として定義される。低温基板の例としては、紙、プラスチック、またはポリマーが挙げられる。

【 0 0 1 4 】

本発明は、薄膜において酸化還元反応を行うための活性化エネルギーを強力パルス光 (intense pulsed light) を用いて提供する方法である。このレドックス反応は、有機化合物による金属酸化物の還元であってもよく、低温基板上で行ってもよい。

【 0 0 1 5 】

ここで、図面、特に、図1を参照すると、本発明の好適な実施形態に係る低温基板上的薄膜を硬化する方法のフロー図が示されている。ブロック100で始まり、ブロック110に示すように、ポリビニルピロリドンまたはポリスチレン-アクリレート共重合体等の一般的な分散剤を任意の数用いて非導電性金属酸化物を水等の液体中に分散させる。また、この分散液は少なくとも1つの還元剤を含む。この還元剤は、アルコール類、アルデヒド類、カルボン酸類、およびカーボンブラックを含む、多数の化合物のいずれであってもよい。還元剤は、グリセロール、アスコルビン酸、1,2-ヘキサジオール、およびグルタル酸を含むことが好ましい。他の添加剤としては、表面湿潤のための各種界面活性剤、保湿剤、共溶媒、およびバインダー樹脂が含まれ得る。上記分散液は、銀、銅、または金等の導電性粒子を含んでもよい。また、上記分散液は、部分酸化金属粒子を含有してもよい。上記非導電性金属酸化物は、表Iに示すいずれかの金属酸化物とすることができる。

【 0 0 1 6 】

10

20

【表 1】

表 I

MoO ₂ , MoO ₃	酸化モリブデン	
WO ₂ , WO ₃	酸化タングステン	
ReO ₂ , Re ₂ O ₅ , ReO ₃	酸化レニウム	
FeO, Fe ₂ O ₃	酸化鉄	
RuO ₂	酸化ルテニウム	
OsO ₂	酸化オスミウム	10
CoO, Co ₃ O ₄	酸化コバルト	
Rh ₂ O ₃ , RhO ₂	酸化ロジウム	
IrO ₂	酸化イリジウム	
NiO	酸化ニッケル	
PdO	酸化パラジウム	
PtO ₂	酸化白金	
Cu ₂ O, CuO	酸化銅	
Ag ₂ O	酸化銀	
Ag ₂ O ₃	酸化金	
ZnO	酸化亜鉛	20
CdO	酸化カドミウム	
In ₂ O ₃	酸化インジウム	
GeO, GeO ₂	酸化ゲルマニウム	
SnO, SnO ₂	酸化スズ	
PbO, PbO ₂	酸化鉛	
Sb ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₄ , Sb ₂ O ₅	酸化アンチモン	
Bi ₂ O ₃	酸化ビスマス	

【0017】

次いで、ブロック120に記載するように、上記分散液を薄膜として低温基板上に堆積させる。この低温基板は、ポリマー（ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等）、紙等とすることができる。上記分散液は、インクジェット、グラビア、フレキソ印刷、ロールコーティング、スクリーン印刷等を含む任意の一般的な印刷技術により低温基板上に堆積させてもよい。反対に、ゼログラフィー等の乾式堆積処理を用いて、上記非導電性金属酸化物およびリデューサー（すなわち、還元剤）を薄膜として低温基板上に堆積させてもよい。

30

【0018】

続いて、ブロック130に示すように、薄膜を低温基板とともにパルス電磁放射線に曝露し、低温基板上において非導電性金属酸化物とリデューサーとのレドックス反応を開始する。このパルス電磁波源は、20ms未満のパルス長を出すことができる、レーザー、閃光ランプ、指向性プラズマアークランプ、マイクロ波または高周波誘導加熱器とすることができる。代替的な実施形態では、電子ビームまたは高輝度アークランプ（intense arc lamp）を使用して膜内に熱を籠らせ、搬送中の膜が放射線源を通過する間にレドックス反応を開始する。電子ビームおよびアークランプ源については、移動する基板と静止型電源を組み合わせることで、膜のパルス加熱を行なう効果が得られる。電磁波源は、500W/cm²を超える放射線を有する必要がある。曝露の結果、薄膜はレドックス反応後に導電性になる。

40

【0019】

好ましくは、薄膜は、搬送中の低温基板が光源を通過する間に、後述する自動硬化装置

50

を用いて硬化される。

【0020】

ここで、図2を参照すると、本発明の好適な実施形態に係る、低温基板上の薄膜を硬化する硬化装置の図が示されている。図示するように、硬化装置200は、コンベヤシステム210、ストロボヘッド220、継電器架230、およびリールツーリール(reel to reel)供給システム240を含む。硬化装置200は、相対的に高速でストロボヘッド220を通過するように搬送されているウェブ上に位置する低温基板203上に載せられた薄膜202を硬化することができる。コンベヤシステム210は、2~1000フィート/分の速度で動作して基板203を移動できることが好ましい。硬化装置200は、あらゆるウェブ幅に対して6インチ単位の増分に対応できることが好ましい。スクリーン印刷、インクジェット印刷、グラビア、レーザー印刷、ゼログラフィー、パッド印刷、塗装、ディップペン、シリンジ、エアブラシ、フレキソ印刷、CVD、PECVD、蒸着、スパッタリング等の既存の技術の1つまたはそれらの組み合わせにより、基板203に薄膜202を加えることができる。基板203上への薄膜202の堆積は、上記硬化処理と併せて行ってもよい。

10

【0021】

水冷式であることが好ましいストロボヘッド220は、基板203上に位置する薄膜202を硬化する高輝度パルスキセノン閃光ランプ221を含む。パルスキセノン閃光ランプ221は、輝度(intensity)、パルス、およびパルス繰り返し周波数が異なるパルスを与えることができる。例えば、パルスキセノンランプ221は、3インチ×6インチ幅のフットプリントで、10 μ s~10msのパルスを最大で1kHzまでのパルス繰り返し率で与えることができる。パルスキセノン閃光ランプ221の放射光のスペクトル成分は、200nm~2500nmの範囲である。このスペクトルは、石英ランプをセリウムドープ石英ランプに取り換えて、350nm未満の放射光の大部分を取り除くことにより調節可能である。また、石英ランプをサファイアランプと取り換えることにより、およそ140nm~およそ4500nmまで放射光を広げることにも可能である。また、フィルタを加えてスペクトルの他の部分を取り除いてもよい。また、閃光ランプ221は、指向性プラズマアーク(DPA: Directed Plasma Arc)ランプと呼ばれることもあるウォーターウォール閃光ランプ(water wall flash lamp)とすることができる。

20

30

【0022】

継電器架230は、調節可能電源、搬送制御モジュール、およびストロボ制御モジュールを含む。この調節可能電源は、最大で1パルス当たり4キロジュールのエネルギーでパルスを発生することができる。調節可能電源は、パルスキセノン閃光ランプ221に接続され、パルスキセノン閃光ランプ221からの放射光の輝度は、パルスキセノン閃光ランプ221に流れる電流量を制御することにより変更することができる。

【0023】

調節可能電源は、パルスキセノン閃光ランプ221の発光輝度を制御する。パルスキセノン閃光ランプ221の放射光の強さ、パルス持続時間、およびパルス繰り返し周波数は、薄膜202および基板203の光学的、熱的、および幾何学的特性に応じて、電子的に調節されるとともに、ウェブ速度と同期して、基板203を損傷することなく薄膜202を最適な状態に硬化させることができる。

40

【0024】

硬化作業中、基板203および薄膜202は、コンベヤ210により移動させられている。コンベヤシステム210は、ストロボヘッド220の下で薄膜202を移動させ、パルスキセノン閃光ランプ221からの速いパルスにより薄膜202を硬化させる。パルスキセノン閃光ランプ221からの放射光の強さ、持続時間、および繰り返し率は、ストロボ制御モジュールにより制御され、基板203がストロボヘッド220を通過する移動速度は、コンベヤ制御モジュールにより決定される。

【0025】

50

機械式、電気式、または光学式であり得るセンサ 250 を利用して、コンベヤ 210 の速度を感知する。例えば、コンベヤベルトシステム 210 のコンベヤベルト速度は、移動中のコンベヤベルトと接触する車輪に接続されたシャフトエンコーダからの信号を検出することにより感知することができる。同様に、パルス繰り返し率は、コンベヤベルトシステム 210 のコンベヤベルト速度と同期させることができる。ストロボパルス率 f の同期は、下記により求められる：

$$f = 0.2 * s * o / w$$

ここで、 s = ウェブ速度 [フィート/分]

o = 重複係数

w = 硬化ヘッド幅 [インチ]

重複係数は、基板が任意の 1ヶ所で受ける平均ストロボパルス数である。例えば、ウェブ速度 200 フィート/分、重複係数 5、硬化ヘッド幅 2.75 インチの場合、ストロボのパルス率は 72.7 Hz である。

【0026】

閃光ランプ 221 がパルスを発生すると、薄膜 202 は瞬時に加熱され、レドックス反応のための活性化エネルギーを提供する。速いパルス列と移動基板 203 を組み合わせた場合、恣意的に大きい領域に渡って均一な硬化が得られるが、これは、オープン等の連続硬化システムのように、薄膜 202 の各部分が多数のパルスに曝露され得るためである。

【0027】

硬化前にリデューサーまたはフラックスを導入して金属粒子から酸化物を除去する従来技術と異なり、本発明の方法は、リデューサーを、強力パルス光により還元すべき酸化物とともに薄膜中に直接配置する。この処理は大気中で行なうことができるが、これは、反応時間が短いために、不活性または還元性環境の要件が不要となるからである。基本的に、薄膜は、リデューサーと酸化物との反応に十分な高温まで短時間で加熱されるが、反応時間は、大気との有意な化学反応を十分に防止できる長さである。

【0028】

強力パルス光により、膜中のリデューサーで金属酸化物が還元され、金属の薄膜が生じる。パルス光源からの、単位面積当たりの放射電力は非常に高い (約 $2 \text{ KW} / \text{cm}^2$) が、パルス持続時間が短いため、基板 103 にはエネルギーはほとんど付与されない (約 $2 \text{ J} / \text{cm}^2$)。そのため、基板 103 は無傷である。よって、本発明の方法では、プラスチック (plastic) または紙等の熱に弱い基板上で高温レドックス反応を行なうことができる。この処理は迅速に行なわれるので、大気中での金属の酸化はわずかであり、不活性または還元性雰囲気は必要とされない。金属酸化物の還元その他、強力パルス光には、基板を損傷することなく、金属粒子を焼結して高伝導性線を形成するという付加的な利益がある。還元および焼結の両方が光のパルス毎に起きると思われる。

【0029】

代替的な実施形態として、上記リデューサーは、アルミニウム、マグネシウム、またはリチウム等の負の還元電位を有する金属である。これにより、正の還元電位を有さない材料の還元が可能となる。上記還元性金属は、粒子状でも膜状でもよい。

【0030】

他の代替的な実施形態として、表面を洗浄するかまたは表面と反応させる方法を、反応性膜を表面に堆積し、その膜を強力パルス光に曝露して膜と表面とを反応させることにより実施する。端的に言うと、非常に高温に加熱した、相対的に無害な化学物質は、室温で相対的に危険な化学物質と同様の化学活性を有し得る。用途としては、洗浄剤、表面処理等が挙げられる。相対的に無害な剤は、高温でのみ非常に活性が高いため、これは、より安全で、潜在的により環境保護的な洗浄剤を、より危険なものに使用可能であることを意味する。そのような剤の保管はより安全なものであり、その剤の使用後の処分はより安価であるとともに環境保護的である。

【0031】

以下の段落では、本発明の処理中における薄膜の様子を例示する。薄膜の典型的な厚さ

10

20

30

40

50

は1ミクロンであり、基板の典型的な厚さは150ミクロン(6ミル)である。酸化銅/有機リデューサー系の膜上において好適なパルスは330Vでパルス長が1000マイクロ秒のものである。この設定は、放射露光 1.7 J/cm^2 または平均放射電力 1.7 kW/cm^2 に相当する。放射損失、溶媒の蒸発により吸収されるエネルギー、薄膜の界面におけるPETの溶融により吸収されるエネルギー、およびレドックス反応により放出されるエネルギーを無視し、界面における自然対流損失を仮定して、上記系の熱シミュレーションを行なう。図1の硬化装置がパルス発生前に室温(25)であると仮定すると、1msパルスの終わりにおける薄膜のピーク温度は約1040と計算される。膜/基板全体が25ms以内にPETの公表分解温度150未満に戻る。この加熱は、基板に明らかな損傷を与えることなく行われる。しかしながら、上記PETの公表分解温度に設定された典型的な対流式オープンとは異なり、ピーク温度が大幅に高いため、レドックス反応を起こすに十分な活性化エネルギーが与えられる。レドックス反応は25msよりも短い期間内で確実に完了するため、大気により銅が十分に酸化する時間はない。そのため、レドックス反応は起こるが銅の酸化は起こらない。よって、高伝導性銅膜が生成される。また、薄膜が達する温度を考慮して、結果的に生じる銅粒子も光のパルスにより焼結される。この焼結には、膜の導電性と安定性の両方を増大させる効果がある。

10

【0032】

本発明の方法の1つの利点は、非常に迅速に還元を完了できることによって、高速印刷とウェブハンドリング技術の併用が可能になることである。結果として、紙、プラスチック、またはポリマー等の安価な低温基板に高温処理を行なうことができる。本発明の方法の他の利点は、大気等の周囲環境において還元を行なうことができることである。本発明の方法のさらなる利点は、銅または酸化された銅、あるいは酸化銅であっても、銀よりも著しく低いコストで、基板上に堆積し、印刷された銀に匹敵する抵抗性を有する程度まで硬化することができることである。より詳細には、銅は大気中で加熱されると酸化する。本発明は、大気中で銅粒子を硬化させ、その酸化の度合いに関係なく、高伝導性膜にすることができる。

20

【0033】

既述したように、本発明は、低温基板上の薄膜を迅速に還元する方法を提供する。

【実施例】

【0034】

30

(実施例1)

アルコールビン酸リデューサー

3.0gの<50nm酸化銅(II)、3.6gの脱イオン水、0.15gのPVP K-30、0.3gのエチレングリコール、0.04gのTergitol(登録商標)TMN-6、0.02gのDynol(登録商標)604、0.02gのBYK(登録商標)-020、および0.66gのアスコルビン酸を20mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

【0035】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロウダウンにより、1枚のMeline x(登録商標)ST505 PETシートに塗布した。

40

【0036】

この試料を、大気環境において、パルス長を1000マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定して硬化させた。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

【0037】

(実施例2)

エチレングリコール/グリセロールリデューサー

2.0gのNanoArc(登録商標)酸化銅、5.7gの脱イオン水、0.10gのPVP K-30、0.6gのエチレングリコール、0.03gのTergitol(登

50

録商標) TMN - 6、0.01 gのDynol (登録商標) 604、および0.32 gのグリセロールを20 mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5 gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

【0038】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMelinex (登録商標) ST505 PETシートに塗布した。

【0039】

この試料を、大気環境において、パルス長を850マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定して硬化させた。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

10

【0040】

(実施例3)

エチレングリコール/グリセロールリデューサー

2.0 gのNanoArc (登録商標) 酸化銅、5.4 gの脱イオン水、0.10 gのPVP K-30、0.6 gのエチレングリコール、0.03 gのTergitol (登録商標) TMN - 6、0.01 gのDynol (登録商標) 604、および0.67 gのグリセロールを20 mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5 gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

【0041】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMelinex (登録商標) ST505 PETシートに塗布した。

20

【0042】

この試料を、大気環境において、パルス長を1,000マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で3と設定して硬化させた。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

【0043】

(実施例4)

エチレングリコール/グリセロールリデューサー

2.0 gのNanoArc (登録商標) 酸化銅、4.9 gの脱イオン水、0.10 gのPVP K-30、0.5 gのエチレングリコール、0.03 gのTergitol (登録商標) TMN - 6、0.01 gのDynol (登録商標) 604、および1.32 gのグリセロールを20 mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5 gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

30

【0044】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMelinex (登録商標) ST505 PETシートに塗布した。

【0045】

この試料を、大気環境において、パルス長が2300の750Vの単一パルスで硬化させた。膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。膜のシート抵抗は4.1 / sqであった。

40

【0046】

(実施例5)

グルコースリデューサー

1.75 gのNanoArc (登録商標) 酸化銅、5.3 gの脱イオン水、0.09 gのPVP K-30、0.6 gのエチレングリコール、0.02 gのTergitol (登録商標) TMN - 6、0.01 gのDynol (登録商標) 604、および0.79 gのグルコースを20 mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5 gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

【0047】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMelinex

50

x (登録商標) ST505 PETシートに塗布した。これとは別に、上記分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のEpson Photo Paperに塗布した。

【0048】

この試料を、大気環境において、パルス長を400マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定し3回通過させて硬化を行なった。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

【0049】

(実施例6)

グルコースリデューサー

1.75gのNanoArc(登録商標)酸化銅、5.3gの脱イオン水、0.09gのPVP K-30、0.6gのエチレングリコール、0.02gのTergitol(登録商標)TMN-6、0.01gのDynol(登録商標)604、および1.59gのグルコースを20mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

10

【0050】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMeline x(登録商標)ST505 PETシートに塗布した。

【0051】

この試料を、大気環境において、パルス長を500マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定して硬化させた。膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。膜のシート抵抗は2.2 /sqであった。

20

【0052】

(実施例7)

ヘキサンジオールリデューサー

1.5gのNanoArc(登録商標)酸化銅、7.5gの脱イオン水、0.08gのPVP K-30、0.8gのエチレングリコール、0.03gのTergitol(登録商標)TMN-6、0.02gのDynol(登録商標)604、および0.47gの1,2-ヘキサンジオールを20mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

30

【0053】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMeline x(登録商標)ST505 PETシートに塗布した。

【0054】

この試料を、大気環境において、パルス長を600マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定して硬化させた。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

【0055】

(実施例8)

グルタル酸リデューサー

1.5gの<50nm酸化銅(II)、6.8gの脱イオン水、0.08gのPVP K-30、0.8gのエチレングリコール、0.03gのTergitol(登録商標)TMN-6、0.02gのDynol(登録商標)604、および0.47gのグルタル酸を20mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

40

【0056】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMeline x(登録商標)ST505 PETシートに塗布した。

【0057】

この試料を、大気環境において、パルス長を1200マイクロ秒、重複係数を25フィ

50

ート毎分で3と設定して硬化させた。膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。膜のシート抵抗は2.7 / sqであった。

【0058】

(実施例9)

ポリアクリルアミドリデューサー

1.75gのNanoArc(登録商標)酸化銅、5.3gの脱イオン水、0.09gのPVP K-30、0.6gのエチレングリコール、0.02gのTergitol(登録商標)TMN-6、0.01gのDynol(登録商標)604、および1.25gのポリアクリルアミドを20mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

10

【0059】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMeline x(登録商標)ST505 PETシートに塗布した。

【0060】

この試料を、大気環境において、パルス長を800マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定して硬化させた。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

【0061】

(実施例10)

ペンタエリスリトールリデューサー

1.75gのNanoArc(登録商標)酸化銅、5.3gの脱イオン水、0.09gのPVP K-30、0.6gのエチレングリコール、0.02gのTergitol(登録商標)TMN-6、0.01gのDynol(登録商標)604、および0.90gのペンタエリスリトールを20mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

20

【0062】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMeline x(登録商標)ST505 PETシートに塗布した。

【0063】

この試料を、大気環境において、パルス長を600マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定して硬化させた。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

30

【0064】

(実施例11)

コハク酸リデューサー

1.75gのNanoArc(登録商標)酸化銅、5.3gの脱イオン水、0.09gのPVP K-30、0.6gのエチレングリコール、0.02gのTergitol(登録商標)TMN-6、0.01gのDynol(登録商標)604、および0.71gのコハク酸(ナトリウム塩)を20mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

40

【0065】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のMeline x(登録商標)ST505 PETシートに塗布した。

【0066】

この試料を、大気環境において、パルス長を700マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で4と設定して硬化させた。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

【0067】

(実施例12)

炭素リデューサー

50

1.75 gのNano Arc (登録商標) 酸化銅、5.3 gの脱イオン水、0.09 gのPVP K-30、0.6 gのエチレングリコール、0.02 gのTergitol (登録商標) TMN-6、0.01 gのDynol (登録商標) 604、および0.32 gのカーボンブラックを20 mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5 gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

【0068】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロウダウンにより、1枚のMelinex (登録商標) ST505 PETシートに塗布した。

【0069】

この試料を、大気環境において、パルス長を500マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定し4回通過させて硬化を行なった。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

10

【0070】

(実施例13)

尿酸リデューサー

1.75 gのNano Arc (登録商標) 酸化銅、5.3 gの脱イオン水、0.09 gのPVP K-30、0.6 gのエチレングリコール、0.02 gのTergitol (登録商標) TMN-6、0.01 gのDynol (登録商標) 604、および0.89 gの尿酸を20 mLバイアル内で混合して酸化銅分散液を作製した。5 gの酸化ジルコニウム粉碎媒体を加え、バイアルを60分間撹拌した。

20

【0071】

この分散液を、#5マイヤーバーを用いてのドロウダウンにより、1枚のMelinex (登録商標) ST505 PETシートに塗布した。

【0072】

この試料を、大気環境において、パルス長を600マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定し4回通過させて硬化を行なった。膜は導電性を有さなかったが、膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。

【0073】

(実施例14)

グリセロールリデューサーを加えたインクジェット

まず、52.5 gのNano Arc (登録商標) 酸化銅、2.6 gのPVP K-30、および294.9 gの脱イオン水の混合物を粉碎して酸化銅分散液を作製した。その結果得られた平均粒径は115 nmであった。8.4 gの粉碎酸化銅分散液、1.0 gのグリセロール、0.5 gのエチレングリコール、0.04 gのTriton (登録商標) X-100、および0.03 gのBYK (登録商標) -020を混合してインクジェット用インクを作製した。

30

【0074】

このインクジェット用インクを、デスクトップインクジェットプリンタを用いてPictoricoブランドのPET上に印刷した。

【0075】

この試料を、大気環境において、パルス長を300マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で2と設定して硬化させた。膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。膜のシート抵抗は1 / sqであった。

40

【0076】

(実施例15)

アスコルビン酸およびグリセロールリデューサーを加えた銅粉

2.5 gの三井製銅粉、0.04 gのBYK (登録商標) -020、0.04 gのTergitol (登録商標) TMN-6、0.25 gのPVP K-30、0.89 gのグリセロール、0.45 gのエチレングリコール、0.76 gのアスコルビン酸を7.57 gの脱イオン水中で混合して銅分散液を作製した。

50

【0077】

この分散液を、#10マイヤーバーを用いてのドロウダウンにより、1枚のPictoricoブランドのPETシートに塗布した。

【0078】

この試料を、大気環境において、パルス長を1000マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で4と設定して硬化させた。膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。膜のシート抵抗は40m / sqであった。膜が十分に高密度であると仮定すると、1.3ミクロンの厚さであったので、5.2マイクロ - cmのバルク導電率、すなわち、純銅の3.0倍のバルク抵抗率を有していたことになる。

【0079】

(実施例16)

アスコルビン酸リデューサーを加えたインクジェット

まず、52.5gのNanoArc(登録商標)酸化銅、2.6gのPVP K-30、および294.9gの脱イオン水の混合物を粉砕して酸化銅分散液を作製した。その結果得られた平均粒径は115nmであった。8.4gの粉砕酸化銅分散液、1.0gのグリセロール、0.5gのエチレングリコール、0.04gのTriton(登録商標)X-100、および0.03gのBYK(登録商標)-020を混合して第1のインクジェット用インクを作製した。0.1gのBYK(登録商標)-020、0.2gのTriton(登録商標)X-100、10.0gのアスコルビン酸、3.0gのエチレングリコール、4.5gのグリセロールを42.5gの脱イオン水中で混合して第2のインクジェット用インクを作製した。

【0080】

両方のインクジェット用インクを、インクジェットプリンタを用いてPictoricoブランドのPET上に連続して印刷した。

【0081】

この試料を、大気環境において、パルス長を1000マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で1と設定して硬化させた。膜の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。膜は0.3ミクロンの厚さであったと推定され、シート抵抗は140m / sqであり、4.1マイクロ - cmのバルク導電率、すなわち、純銅の2.4倍のバルク抵抗率が示された。

【0082】

上記実施例の全てを同様に調製し、150の大気環境を備えるオープン内に30分間入れた。全ての場合において、膜の転化または導電率に関して視覚的に見て取れる証拠はなかった。PETの最高作業温度は150であるため、オープンの温度を上げることはできなかった。カプタン(Kaptan)またはガラス等、より高温の基板を用いた場合、800までの温度でさえ転化は見られなかった。

【0083】

(実施例17)

アスコルビン酸リデューサーを加えた硫酸銅

脱イオン水中に20wt%のCuSO₄・5H₂Oを入れて第1の溶液を作製した。0.1gのBYK(登録商標)-020、0.2gのTriton(登録商標)X-100、10.0gのアスコルビン酸、3.0gのエチレングリコール、4.5gのグリセロールを42.5gの脱イオン水中で混合して第2の溶液を作製した。

【0084】

第1の溶液を、#10マイヤーバーを用いてのドロウダウンにより、通常のコピー用紙上に堆積させた。その後、#5バーを用いてのドロウダウンにより、第2の溶液の堆積を行った。

【0085】

この試料を、大気環境において、パルス長を1000マイクロ秒、重複係数を24フィート毎分で4と設定し3回通過させて硬化を行なった。膜は導電性を有さなかったが、膜

10

20

30

40

50

の色は暗褐色から銅色に変化し、酸化銅から銅への有意な転化が示された。低倍率の顕微鏡下で、銅が上記用紙の繊維をコーティングしていることが観察された。

【0086】

(実施例18)

アルミニウムリデューサー

0.29gのValimet-H2アルミニウム粉、0.77gのSigma-Aldrich製<5ミクロン酸化銅(II)、0.11gのPVP K-30を6.0gの脱イオン水に入れて分散液を作製した。

【0087】

この分散液を、#10マイヤーバーを用いてのドロダウンにより、1枚のPictoricブランドのPETシートに塗布した。

【0088】

この試料を、大気環境において、パルス長を1000マイクロ秒、重複係数を28フィート毎分で2と設定して硬化させた。膜は導電性を有さなかったが、膜は暗褐色から銅色に転化した。

【0089】

対照的に、上記実施例の全てで調製した同様の膜を、150の大気環境を備えるオープン内に30分間入れた。150を選択したのは、PETの最高作業温度であったからである。転化は観察されず、測定可能な電気抵抗(400M /スクエアを超える)を有する膜はなかった。

【0090】

本発明を好適な実施形態に関して特に示すとともに説明したが、当業者は、本発明の趣旨および範囲を逸脱することなく各種形態および詳細の変更が可能であることを理解する。

【図1】

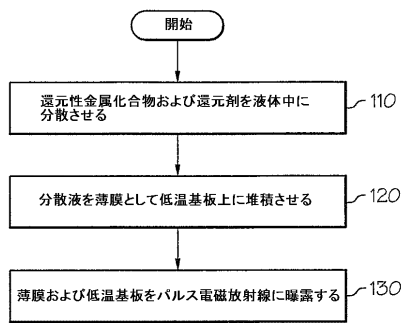


FIG. 1

【図2】

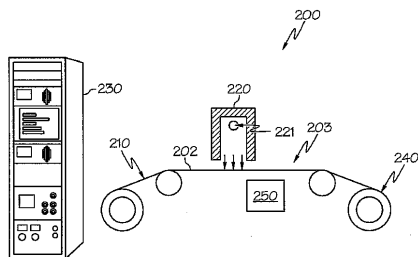


FIG. 2

フロントページの続き

- (72)発明者 シュローダー, カート エー.
アメリカ合衆国 テキサス 78615, クーブランド, フルガー バークマン レーン 1
3501
- (72)発明者 ローソン, イアン エム.
アメリカ合衆国 テキサス 78705, オースティン, エルムウッド プレイス 601,
アパートメント ナンバー2

合議体

審判長 木村 孔一
審判官 河本 充雄
審判官 小川 進

- (56)参考文献 特表2008-522369(JP,A)
米国特許第4526807(US,A)
特開平5-37126(JP,A)
特開平8-52933(JP,A)
米国特許第4668533(US,A)
米国特許第3239373(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C18/40